

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-052642

(43)Date of publication of application : 06.03.1991

(51)Int.Cl.

B01J 23/56

F23D 14/18

F23G 7/06

(21)Application number : 01-184269

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 17.07.1989

(72)Inventor : AKAMA HIROSHI
NITTA MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR COMBUSTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst having high thermal resistance, usable for a long time by covering the surface of a refractory inorg. carrier with priory prepared lanthanum aluminate and then depositing noble metal components thereon.

CONSTITUTION: The surface of a refractory inorg. carrier such as alumina, cordierite, etc., is covered with priory prepared lanthanum aluminate. Then this body is made to carry noble metal components such as platinum and paradium. By this method, the effect of addition of lanthanum compd. on improvement of thermal resistance of the noble metal catalyst can be effectively realized. Thus, the obtd. catalyst is highly heat resistant and usable for a long time under temp. condition about $<1000^{\circ}\text{C}$, which is suitable for exhaust gas of automobile and combwstion of hardly combustible fuel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP03-52642 A

2. Claims

(1) A process for preparing a combustion catalyst containing refractory inorganic carrier such as alumina (Al_2O_3), cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) as a first component, lanthanum aluminate (LaAlO_3) as a second component, and at least one kind noble metal selected from platinum (Pt) and palladium (Pd) as a third component, comprising adding lanthanum aluminate prepared in advance to a refractory inorganic carrier as a first component to cover its surface, then, making the noble metal component to be carried therein.

(2) A process for preparing a combustion catalyst containing a refractory inorganic carrier as a first component, lanthanum aluminate as a second component, and at least one kind noble metal selected from platinum and palladium as a third component, comprising making the noble metal component to be carried in lanthanum aluminate prepared in advance, and covering this on a surface of a refractory inorganic carrier as a first component.

(3) The process for preparing a combustion catalyst according to claim (1) or (2), wherein lanthanum aluminate is prepared by reacting α alumina and a lanthanum compound.

[Action]

The previous invention is to obtain an alumina carrier excellent in heat stability by adding a lanthanum compound to transforming alumina such as γ , θ and δ having a high surface area, and firing this, and make a carrier component to be carried. In this method, since various reaction

products between lanthanum and alumina are produced by being dispersed in a carrier, a noble metal which is a catalyst component is non-selectively carried on alumina or an alumina-lanthanum reaction product as shown in Fig.1. That is, although in the previous catalyst, a noble state carried on lanthanum aluminate is highly active and is highly heat resistant, other noble metal is not improved in heat resistance, and a catalyst can not be used at a high temperature of 700 to 1,000°C for a long term.

The present invention pays an attention to the fact that a compound, lanthanum aluminate is a substance is a causative substance for enhancing heat resistance and activity of a carried noble metal catalyst, and is to extract performance of a catalyst maximally by selectively making a noble metal component to be carried on the compound. A noble metal component carried on lanthanum aluminate causes electric interaction with La. That is, transference of an electron from La to a noble metal component is generated, thereby, a noble metal exhibits the reduced state, and it is thought that this is stably retained.

In the catalyst of the present invention, as shown in Fig.2, since lanthanum aluminate carrying a noble metal is dispersed on a refractory inorganic carrier and covers its surface, high activity and high heat resistance can be realized. In particular, a method of using α alumina when the lanthanum aluminate is obtained is excellent as an economic and handy method. Since α alumina is stable and has an extremely small surface area of 10 m²/g or smaller, when it reacts with a lanthanum compound, it is thought that quantitative relationship between La and Al becomes advantage for obtaining lanthanum aluminate (La:Al=1:1). That is, when an alumina raw material which has a high surface area and is

active is used, an amount of Al around La becomes greater than an equivalent amount, and a possibility that a byproduct such as lanthanum β alumina ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) is produced, is increased. To the contrary, when α alumina having a small surface area is used as an alumina raw material, an amount of Al around La becomes near an equivalent amount, and lanthanum aluminate is easily produced selectively. Further, an advantageous point when α alumina is used is that, even when unreacted α alumina remains, since its surface area is extremely small, this can be neglected. That is, a noble metal carried on α alumina which is inactive and has a small surface area is only a negligible amount, and a useless noble metal component is suppressed as much as possible. The characteristic of the present invention is to conversely utilize the characteristic of α alumina which was said to be inactive and be not preferable as a raw material for a catalyst carrier previously.

[Example]

As a refractory inorganic carrier used in the present invention, alumina and cordierite can be used, carriers having as large surface area and pore volume as possible are preferable, and it is desirable that a specific surface area is $60 \text{ m}^2/\text{g}$ or more, and a pore volume is 0.1 ml/g or more.

In order to obtain lanthanum aluminate, an aluminum compound and a lanthanum compound are reacted. Thereupon, as an aluminum compound, transforming alumina such as γ , θ and δ , and aluminum nitrate can be used, and a method of α alumina is preferable for the above reason. As α alumina, α alumina having as high purity as possible, and as small particle diameter as possible is preferable, and it is desirable that a purity is

90 % or more, and a particle diameter is 3 μ m or smaller. In addition, it is preferable to use a coprecipitation method or an alkoxide method since lanthanum aluminate having high uniformity and a small particle diameter can be obtained. As a raw material for lanthanum, lanthanum nitrate ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), and lanthanum acetate ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) can be used.

In order to obtain lanthanum aluminate, an aluminum raw material and a lanthanum compound are mixed, the mixture is heated and fired to react them. Thereupon, it is preferable that a firing temperature is 1,100°C or lower. When the temperature is higher than this temperature, crystal growth of lanthanum aluminate is remarkable, a surface area of a catalyst is reduced, and it becomes impossible to disperse a noble metal component insufficient.

After a catalyst component is made to be carried, a conventional process can afford a catalyst, and in order to fix a noble metal component on lanthanum aluminate firm, it is preferable that firing is performed at a temperature of 400 to 800°C.

In order to make lanthanum aluminate alone or lanthanum aluminate carrying a noble metal component to be dispersed and carried on the refractory inorganic carrier, a wet-kneading method is effective. Thereupon, it is preferable that a particle of lanthanum aluminate is as small as possible, and it is desirable that an average particle diameter is 1 μ m or smaller.

When a catalyst is actually used, a shape of a refractory inorganic carrier suitable for use condition can be selected, such as particulate, pillar, ring-like, plate-like, fibrous and honeycomb shapes. On this refractory inorganic carrier, a refractory inorganic carrier including alumina having a

high specific surface area may be further coated in advance, and lanthanum aluminate may be coated thereon.

Then, the present invention will be explained in detail using specific Examples.

Example 1

40 g of aluminum nitrate and 60.9 g of lanthanum nitrate were dissolved in 500 ml of distilled water, and 28 % aqueous ammonia was added while vigorously stirring, to produce precipitates. The precipitates were heated, and evaporated to dryness, then, this was dried at 120°C for 24 hours in the air. The resulting powder was fired at 1,000°C for 2 hours in the air to obtain lanthanum aluminate. This was wet-ground with a ball mill for 24 hours to an average particle diameter of 0.5μm, and dispersed well in 500 ml of distilled water. To this was added 110 g of γ alumina having an average particle diameter of 3μm and a specific surface area of 160 m²/g, this was stirred for 1 hour, and heated to evaporate water, to make lanthanum aluminate to be carried on a surface of the γ alumina. This powder was fired at 600°C for 5 hours in the air, to form a layer for covering lanthanum aluminate on a surface of the γ alumina surface. This powder was wet-ground with a ball mill for 24 hours to an average particle diameter of 0.5μm, and a moisture was suitably degraded, followed by stirring to obtain a 50 % slurry. To this slurry was added 100 ml of an aqueous solution of ammineplatinum (II) nitrate (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) which had been prepared to an amount of platinum carried on a catalyst of 1.0 wt%, and this was heated, kneaded, and evaporated to dryness. The resulting powder was dried at 120°C for 4 hours in the air, fired at 550°C for 2 hours, and suitably ground to obtain a 10 to 200 mesh particulate

catalyst carrying platinum (platinum carrying amount 1 wt%).

Example 2

According to the same manner as that of Example 1 except that 40 g of aluminum nitrate was changed to 20 g of α alumina (easily sintering alumina AES-11 manufactured by Sumitomo Aluminum Refinement), and lanthanum aluminate was obtained by a kneading method in place a coprecipitation method, a particulate catalyst was obtained.

Example 3

40 g of aluminum nitrate and 60.9 g of lanthanum nitrate were dissolved in 500 ml of distilled water, and 28 % aqueous ammonia was added while vigorously stirring, to produce precipitates. The precipitates were heated, and evaporated to dryness, and this was dried at 120°C for 24 hours in the air. The resulting powder was fired at 1,000°C for 2 hours in the air to obtain lanthanum aluminate. This was wet-ground with a ball mill for 24 hours to an average particle diameter of 0.8 μ m, and water was suitably added, followed by stirring to obtain a 50 % slurry. To this slurry was added 100 ml of an aqueous solution containing 2.59 g of tetraammineplatinum (II) nitrate, and this was stirred for about 1 hour, and fired at 550°C for 2 hours in the air to make platinum to be carried and fixed on lanthanum aluminate. This powder was wet-ground with a ball mill for 24 hours to an average particle diameter of 0.5 μ m or smaller, and this was added to 500 ml of distilled water to be dispersed well. To this was added 110 g of γ alumina having an average particle diameter of 3 μ m and a specific surface area of 160 m²/g, and this was stirred for 1 hour, heated, evaporated to dryness, and fired at 120°C for 24 hours in the air. Then, this was fired at 550°C for 2 hours to make lanthanum aluminate

carrying platinum to be carried and fixed on the γ alumina. This was suitably ground to obtain a 10 to 20 mesh particulate catalyst.

Example 4

According to the same manner as that of Example 1 except that 100 ml of an aqueous solution of tetraammineplatinum (II) nitrate was changed to 100 ml of an aqueous solution of palladium nitrate (palladium content 4.0 g), and a temperature for firing a catalyst was changed from 550°C to 700°C, a catalyst was obtained (palladium carrying amount 3 wt%).

Example 5

According to the same manner as that of Example 3 except that 100 ml of an aqueous solution containing 2.59 g of tetraammineplatinum (II) nitrate was changed to an aqueous solution of palladium nitrate containing 4.0 g, and a firing temperature when a noble metal component is made to be carried and fixed on lanthanum aluminate was 700°C, a catalyst was obtained.

Comparative Example 1

100 g of γ alumina used in Example 1 was added to 500 ml of an aqueous solution containing 53.6 g of lanthanum nitrate, and this was stirred well for 1 hour, and heated to evaporate to dryness. Then, this mixture was fired at 900°C for 2 hours in the air to obtain a catalyst carrying powder having a specific surface area of 110 m²/g. This was wet-ground with a ball mill for 24 hours to an average particle diameter of 0.5 μ m, and water was suitably added, and this was stirred to obtain a 50 % slurry. Hereinafter, to this slurry was added an aqueous solution of tetraammineplatinum (II) nitrate as in Example 1, and a 10 to 20 mesh particulate platinum carrying catalyst (platinum carrying amount 1 wt%)

was obtained via steps of heating and kneading, evaporation to dryness, drying and firing.

Comparative Example 2

According to the same manner as that of Example 4 except that a catalyst carrying powder obtained in Comparative Example 1 was used, a particulate catalyst having a palladium carrying amount of 3 wt% was obtained.

Test Example

In order to assess heat resistance of catalysts of Example 1 to 5, and Comparative Examples 1 and 2, a combustion reaction test of carbon monoxide was then performed under the indicated condition. Heat resistance of a catalyst was determined by an extent of activity reduction after heat treatment at 1,000°C for 30 hours in the air relative activity immediately after preparation of a catalyst (initial activity).

Catalyst: 10 to 20 mesh particulate catalyst, 2 cc

Reaction tube: Pyrex glass tube having inner diameter of 20 mm

Gas composition: CO 3,500 ppm

O₂ 17 %

(Air base)

Gas flow rate: 7.12 l/min

Space velocity: 105,000 h⁻¹

In addition, before initiation of a combustion reaction test, aging was performed at 200°C for 2 hours in the dry air.

The resulting results are shown in Table 3. In addition, Fig. 4 is to plot a temperature at a catalyst layer inlet at a carbon monoxide combustion rate of 50 % between an initial stage and after heat treatment at 1,000°C for

30 hours, for the purpose of comparing performance of a catalyst. It is seen that in the catalyst of the present invention, reduction in a temperature at a catalyst layer inlet at a combustion rate of 50 % is small as compared with the previous catalyst obtained in Comparative Example, and heat resistance is further excellent.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-52642

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月6日

B 01 J 23/56
F 23 D 14/18
F 23 G 7/06

3 0 1

Z
E
T

8017-4G
6858-3K
7815-3K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 燃焼用触媒の製造方法

⑯ 特 願 平1-184269

⑰ 出 願 平1(1989)7月17日

⑱ 発 明 者 赤 間 弘 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

⑲ 発 明 者 新 田 昌 弘 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

⑳ 出 願 人 パブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

燃焼用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナ (Al_2O_3)、コージュライト ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)、ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) などの耐火性無機担体を第一成分とし、ランタンアルミネート ($LaAlO_3$) を第二成分、白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) から選ばれた一種以上の貴金属を第三成分とする燃焼用触媒の製造方法において、予め調製されたランタンアルミネートを、第一成分である耐火性無機担体に添加してその表面を被覆し、次いでそれに前記貴金属成分を担持することを特徴とする燃焼用触媒の製造方法。

(2) 耐火性無機担体を第一成分とし、ランタンアルミネートを第二成分、白金およびパラジウムから選ばれた一種以上の貴金属を第三成分とする燃焼用触媒の製造方法において、予め調製されたランタンアルミネートに前記貴金属成分を担持し、

これを第一成分である耐火性無機担体表面に被覆することを特徴とする燃焼用触媒の製造方法。

(3) 請求項(1)または(2)において、ランタンアルミネートをαアルミナとランタン化合物との反応により調製することを特徴とする燃焼用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車や各種工場から排出される一酸化炭素、炭化水素類等の有害成分を含有する排ガスの浄化やメタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8) 等の難燃性燃料の燃焼に用いる触媒に係わり、特に耐熱性と低温活性に優れた触媒およびその製法に関するものである。

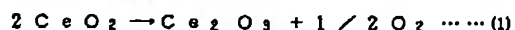
(従来の技術)

触媒燃焼法は、自動車排ガス中の一酸化炭素、炭化水素類の浄化、各種工場排ガス中の酢酸エチル、アルデヒド類等の有害成分の浄化、あるいはメタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8) 等の難燃性燃料の無炎燃焼などに幅広く用いられている。

このとき用いられる触媒系は、アルミナをベースとして、それに白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の貴金属を担持したものが主流であるが、触媒の耐熱性が不十分なために、その使用温度を制限あるいは制御することが必要であった。例えば、自動車排ガス浄化用触媒としては、白金を主体として、ロジウムをその1/5~1/20程度アルミナ担体に担持した、いわゆる三元触媒が広く用いられている。しかし、このような触媒は、酸化雰囲気の下で600℃を超える条件で使用すると、急激に劣化する。これは、気相中の過剰酸素が触媒中で活性点を形成している白金(Pt)と結合して酸化白金(PtO₂)となり、これがさらにシンタリングを起こして巨大粒子化し触媒活性点が減少するためであるとされている(特公昭63-24418号、若宮、中村、触媒、21, 98-103(1979))。また、担体側がシンタリングを起こすような高温域では、それに誘引されて触媒成分のシンタリングが促進され触媒が著しい劣化を起こす、いわゆるEarthquake

Effectも触媒の熱劣化原因の1つに考えられている(松田、山下、触媒、29, 293-298(1987))。このような背景から、触媒の耐熱性を高めるための検討が、触媒成分および担体の両面からなされており、アルカリ土類元素化合物や希土類元素化合物を添加して触媒の耐熱性を改善する方法が数多く提案されている(特開昭61-28453号、特開昭61-245844号、特開昭62-1454号、第56回触媒討論会(A)講演予稿集、4N17、192(1985)、特開昭61-38627号、特公昭63-24418号、特開昭61-84636号等)。これらの方法の意図は、アルカリ土類元素あるいは希土類元素の化合物を添加して、担体であるアルミナを安定化したり、活性成分の酸素活性化能の低下を抑制することにあるとされている。自動車排ガス浄化用触媒においては、セリア(CeO₂)を添加して、触媒のウインドウ幅(一酸化炭素、炭化水素類および窒素酸化物の同時除去率の高い空燃比領域)の拡大および耐熱性の向上

を図っているが、それはセリアの次式に基づく酸素ストレージ能によるものと考えられている(田口、触媒、29, 605-609(1987))。



本発明者らは、酸化雰囲気中で700~1,000℃の温度域でも劣化が少なくかつ高活性で長期間使用可能な燃焼用触媒の開発を進める過程で、上記アルカリ土類元素あるいは希土類元素化合物の添加効果を詳細に検討した結果、ランタン(La)が特に効果の高い元素の1つであり、さらにランタン化合物の添加方法によってその効果の発現に著しい違いのあることを見いだした。1,000℃以下の温度条件で触媒を使用する場合、担体の耐熱性よりも触媒成分の耐熱性が重要である。従来はランタン化合物の添加の目的は、アルミナ担体の熱安定性を高めることにあったが、ペロブスカイト型構造を持つランタンアルミネート(LaAlO₃)なる化合物を生成させ、そこに選択的に貴金属成分を担持させると触媒成分の耐熱性も高まることが明らかになった。

(発明が解決しようとする課題)

従来、ランタンアルミネートは、表面積が小さいので、触媒中に存在すると好ましくないとされており(例えば、特開昭62-180751号)、有効であるとする提案はあるものの(特開昭62-282640号)、それはペロブスカイト型構造に由来する酸素ストレージ性を期待したものであって触媒成分自体の耐熱性向上を直接狙ったものではない。従来発明の触媒では、必ずしもランタンアルミネート上に活性成分が担持されず、アルカリ土類あるいは希土類元素化合物の効果をも十分に発揮できなかったために、触媒中の高価な貴金属成分の活用が不十分であった。

本発明は、上記従来発明の不十分な点を改良し、担持貴金属触媒の耐熱性向上に対するランタン化合物の添加効果を有効に引き出して、性能の高い触媒を得るとともに、活性成分である貴金属を十分に活用することを目的としたものである。

(課題を解決するための手段)

上記目的は、担持貴金属触媒を得るに際して、

アルミナ、コージェライト、ムライト等の耐火性無機担体の表面を、予め固製されたランタンアルミネートによって被覆し、次いでそこに貴金属成分を担持することにより達成される。またランタンアルミネートに貴金属成分を担持した後、それを耐火性無機担体に添加してその表面を被覆しても上記目的は達成される。

(作用)

従来の発明は、表面積の高い r 、 θ 、 δ といった転移性アルミナにランタン化合物を添加した後焼成することにより熱安定性に優れたアルミナ担体を得、次いで触媒成分を担持するものである。この方法では、ランタンとアルミナとの種々の反応生成物が担体内に分散して生成するため、触媒成分である貴金属は、第1図に示したように、アルミナやアルミナ-ランタン反応生成物上に非選択的に担持されてしまう。すなわち、従来触媒では、ランタンアルミネート上に担持された貴金属は高活性かつ耐熱性も高いが、それ以外の貴金属は耐熱性が改善されておらず、触媒は700～

1,000℃の高温で長期間使用することができなかった。

本発明は、ランタンアルミネートなる化合物が担持貴金属触媒の耐熱性および活性を高める原因物質であることに着目したものであり、その化合物上に貴金属成分を選択的に担持することにより、触媒の性能を最大限に引き出すものである。ランタンアルミネート上に担持された貴金属成分は La と電子的相互作用を起こす。すなわち、 La から貴金属成分への電子の移行が生じることによって、貴金属は還元状態を呈し、これが安定に保持されるものと考えられる。

本発明になる触媒では、第2図に示したように、貴金属が担持されたランタンアルミネートが耐火性無機担体上に分散してその表面を被覆しているため、高活性かつ高耐熱性が実現できる。特に上記ランタンアルミネートを得る際に α アルミナを用いる方法は、経済的かつ手軽な方法として優れている。 α アルミナは、安定であり表面積が100 m^2/g 以下と極めて小さいために、ランタン化

合物と反応する場合、 La と Al の量的関係がランタンアルミネートを得るのに好都合($La:Al=1:1$)になると考えられる。すなわち、高表面積かつ活性なアルミナ原料を用いると La の周りの Al の量が等量よりも多くなり、ランタン β アルミナ($La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$)のような副生成物ができる確率が高くなる。これに対して、表面積の小さな α アルミナをアルミナ原料に用いた場合、 La の周りの Al の量が等量に近くなり、ランタンアルミネートが選択的に生成し易くなる。さらに、 α アルミナを用いた場合の有利な点として、未反応分の α アルミナが残ってもその表面積が極めて小さいために、それは無視できるということがある。すなわち、不活性かつ表面積の小さな α アルミナ上に担持される貴金属はほとんど無視できる量でしかなく、無駄な貴金属成分を極力抑えられるのである。従来は不活性で触媒担体の原料としては好ましくないとされていた α アルミナの特性を逆に利用したのが本発明の特徴である。

(実施例)

本発明において用いられる耐火性無機担体としてはアルミナ、コージェライトなどを用いることができるが、できるだけ表面積および細孔容積の大きい担体が好ましく、比表面積は60 m^2/g 、細孔容積は0.1 ml/g 以上あることが望ましい。

ランタンアルミネートを得るにはアルミニウム化合物とランタン化合物とを反応させる。このときのアルミニウム化合物としては、 r 、 θ 、 δ 等の転移性アルミナや硝酸アルミニウム等を用いることができるが、 α アルミナを用いる方法は上記の理由により好ましい。 α アルミナとしては、できるだけ純度が高く、粒径の細かいものが好ましく、純度90%以上、粒径3 μm 以下であることが望ましい。また、共沈法やアルコキッド法を用いると、均一性が高く、粒径の細かいランタンアルミネートを得ることができるので好ましい。ランタン原料としては硝酸ランタン($La(NO_3)_3$)、酢酸ランタン($La(CH_3COO)_3$)等を用いることができる。

ランタンアルミネートを得るためには、アルミナ原料とランタン化合物とを混合した後、加熱、焼成して反応させる。このとき、焼成温度は1,100℃以下が好ましい。これ以上ではランタンアルミネートの結晶成長が著しく、触媒の表面積が小さくなり、貴金属成分を十分に分散させることができなくなる。

触媒成分を担持した後は、通常の調製法によって触媒となすことができるが、ランタンアルミネート上に貴金属成分を強固に固定するために、400～800℃の温度で焼成を施すことが好ましい。

ランタンアルミネート単独あるいは貴金属成分を担持したランタンアルミネートを上記耐火性無機担体上に分散担持するには湿式混練法が有効である。このときランタンアルミネートの粒子はできるだけ細かいことが好ましく、平均粒径1μm以下とするのが望ましい。

触媒を実際に使用する場合には、耐火性無機担体は粒状、柱状、リング状、板状、繊維状あるい

はハニカム状等使用条件に適切な形状を選択することができる。この耐火性無機担体上にさらに高比表面積のアルミナをはじめとする耐火性無機担体を予めコーティングし、その上にランタンアルミネートをコーティングすることもできる。

次に、本発明を具体的実施例を用いて詳細に説明する。

実施例1

硝酸アルミニウム4.0gと硝酸ランタン60.9gとを蒸留水500mlに溶解し、激しく攪拌しながら28%アンモニア水を添加して沈澱を生成させた。それを加熱し、蒸発乾固、次いでこれを大気中120℃で24時間乾燥した。得られた粉末を大気中で1,000℃で2時間焼成することによってランタンアルミネートを得た。これをボールミルで24時間湿式粉碎して平均粒径0.5μmとした後、蒸留水500mlによく分散させた。これに平均粒径3μm、比表面積160ml/gのγアルミナ110gを添加して1時間攪拌した後、加熱して水分を蒸発させることによって、上記γ

アルミナ表面にランタンアルミネートを担持したこの粉末を大気中600℃で5h焼成して、上記γアルミナ表面にランタンアルミネートの被覆層を形成した。この粉末をボールミルで24時間湿式粉碎し平均粒径0.5μmとし、さらに適当に水分を調節し攪拌して50%のスラリーを得た。このスラリーに、触媒の白金担持量が1.0wt%となるように調製しておいたテトラアンミン白金(II)硝酸塩($Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$)の水溶液100mlを添加し1時間攪拌した後、加熱混練、蒸発乾固した。得られた粉末を大気中で120℃で4時間乾燥した後、550℃で2h焼成し、適当に粉碎して10～20meshの粒状の担持白金触媒(白金担持量1wt%)を得た。

実施例2

実施例1において硝酸アルミニウム4.0gをαアルミナ(住友アルミニウム精錬(株)社製易焼結性アルミナAES-11)20gとし、共沈法ではなく、混練法によってランタンアルミネートを得た他は同様にして粒状触媒を得た。

実施例3

硝酸アルミニウム4.0gと硝酸ランタン60.9gとを蒸留水500mlに溶解し、激しく攪拌しながら28%アンモニア水を添加して沈澱を生成させた。それを加熱し、蒸発乾固した後これを大気中120℃で24時間乾燥した。得られた粉末を大気中で1,000℃で2時間焼成することによってランタンアルミネートを得た。これをボールミルで24時間湿式粉碎して平均粒径0.8μmとした後、適当に水を加え攪拌して50%のスラリーとした。このスラリーに、テトラアンミン白金(II)硝酸塩2.59gを含有する水溶液100mlを添加し、約1時間攪拌した後、大気中で550℃で2時間の焼成を施し、ランタンアルミネート上に白金を担持、固定した。この粉末をボールミルで24時間湿式粉碎して平均粒径0.5μm以下とした後、蒸留水500ml中に添加し、よく分散させた。これに平均粒径3μm、比表面積160ml/gのγアルミナ110gを添加して1時間攪拌した後、加熱、蒸発乾固し、大気中で120℃

24時間乾燥した。次いで、大気中で550℃2時間の焼成を行って、白金を担持したランタンアルミネートを上記γアルミナ上に担持、固定した。これを適当に粉碎して10~20 meshの粒状触媒を得た。

実施例4

実施例1において、テトラアンミン白金(11)硝酸塩の水溶液100mlを硝酸パラジウム水溶液100ml(パラジウム含有量4.0g)に替え、触媒の焼成温度を550℃から700℃とした他は同様にして触媒となした(パラジウム担持量3wt%)。

実施例5

実施例3において、テトラアンミン白金(11)硝酸塩2.59gを含有する水溶液100mlをパラジウムを4.0g含有する硝酸パラジウム水溶液に替え、またランタンアルミネート上に貴金属成分を担持、固定する際の焼成温度を700℃とした他は同様にして触媒を得た。

比較例1

硝酸ランタン53.6gを含む水溶液500ml中に、実施例1で用いたγアルミナ100gを添加して、1時間よく攪拌した後、加熱して蒸発乾固した。次いでこの混合物を大気中で900℃2時間焼成し、比表面積110m²/gの触媒担体粉末を得た。これをボールミルで24時間湿式粉碎して平均粒径0.5μmとした後、適当に水分を追加して攪拌し50%のスラリーとした。以下このスラリーに、実施例1と同様に、テトラアンミン白金(11)硝酸塩の水溶液を添加し、加熱混練、蒸発乾固、乾燥、焼成の過程を経て10~20 meshの粒状の担持白金触媒(白金担持量1wt%)を得た。

比較例2

比較例1で得られた触媒担体粉を用いて、実施例4と同様の操作で、パラジウム担持量3wt%の粒状の触媒を得た。

試験例

実施例1~5、比較例1、2の触媒の耐熱性を評価する目的で、次ぎに示す条件で一酸化炭素の

燃焼反応試験を行った。触媒の耐熱性は、触媒調製直後の活性(初期活性)に対して、空気中で1,000℃30時間の熱処理を施した後の活性低下の程度で判定した。

触媒: 10~20 mesh粒状触媒、2cc

反応管: 内径20mmバイレックスガラス管

ガス組成: CO 3,500ppm

O₂ 17%

(空気ベース)

ガス流量: 7.12ℓ/min

空間速度: 105,000h⁻¹

また、燃焼反応試験開始前には、乾燥空気中で200℃2時間のエージングを施した。

得られた結果を第3図に示した。また、第4図は触媒の性能を比較するため、一酸化炭素燃焼率50%時の触媒層入口温度を初期と1,000℃30時間の熱処理後でプロットしたものである。本発明になる触媒は、比較例で得られた従来触媒に比べ燃焼率50%時の触媒層入口温度の低下が少なく、耐熱性が一段と優れていることがわかる。

(発明の効果)

本発明によれば、触媒成分をランタンアルミネート上に選択的に担持することにより、例えば1,000℃以下の温度条件で長期間使用可能な高耐熱性触媒を提供することができる。また、本触媒では、高価な貴金属成分を有効に使用しているので経済的な効果も大きい。

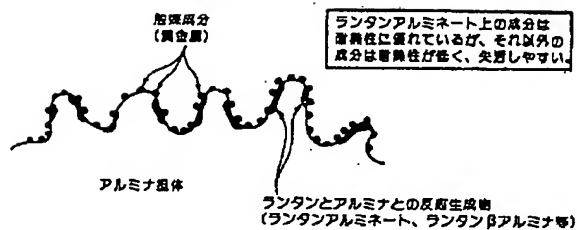
4.図面の簡単な説明

第1図は、従来法で得られる触媒表面のモデル説明図、第2図は、本発明になる触媒の表面モデル説明図、第3図は、実施例および比較例の各触媒の初期活性および1,000℃30時間後の活性を示した図。第4図は、実施例及び比較例の各触媒の一酸化炭素燃焼率50%時の触媒層入口温度を初期と1,000℃30時間の熱処理後でプロットした図。

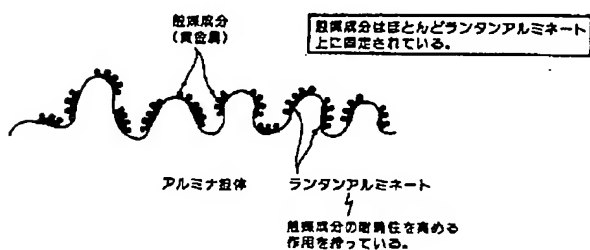
出願人 パブコック日立株式会社

代理人 弁理士 川北武長

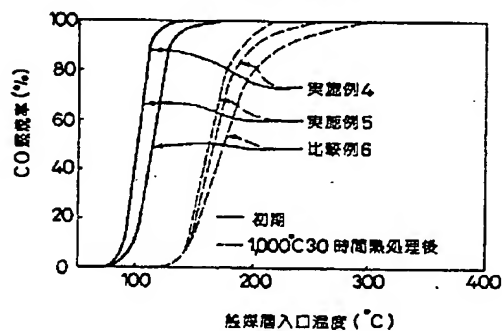
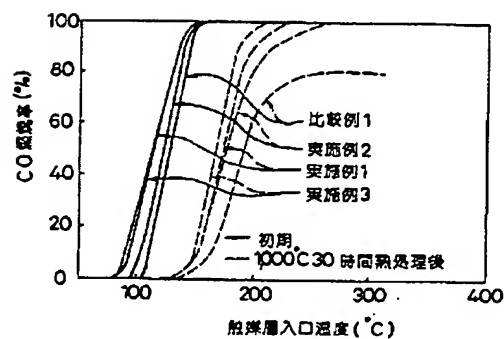
第1図



第2図



第3図



第4図

